

З. З. Лутфиева, М. Д. Бородин, А. С. Юровских*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

*a.s.yurovskih@urfu.ru

Научные руководители – проф., д-р техн. наук *М. Л. Лобанов*,
доц., к-т. техн. наук *А. С. Юровских*

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

С использованием оригинальной методики, включающей: определение интегрального химического состава с одновременным получением металлографического шлифа с помощью анализатора тлеющего разряда GDA-750; методы сканирующей электронной микроскопии с применением микрорентгеноспектрального анализа выявленного горизонта, исследована подповерхностная область электротехнической стали после рекристаллизационно-обезуглероживающего отжига.

Ключевые слова: тонкие пленки, анализатор тлеющего разряда, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, Fe-3%Si, обезуглероживающий отжиг, феррит, оксиды.

Z. Z. Lutfiyeva, M. D. Borodina, A. S. Yurovskikh

METHOD FOR THE STRUCTURE INVESTIGATION OF MULTICOMPONENT THIN METAL-CERAMIC FILMS

The subsurface region of electrical steel after recrystallization-decarburization annealing was investigated using an original method consisting of: definition of the integral chemical composition along with simultaneous metallographic polished section production of by means of GDA-750 glow discharge analyzer and scanning electron microscopy with electron microprobe analysis of revealed section.

Keywords: thin film, glow discharge analyzer, scanning electron microscopy, electron microprobe analysis, Fe–3 % Si, decarburization annealing, ferrite, oxide.

«Тонкие» пленки, толщины которых имеют нанометровые размеры, могут существенно отличаться по свойствам от массивных образцов. Это открывает широкие возможности создания на поверхности изделий покрытий, представляющих собой принципиально новые как по структуре, так и по свойствам материалы. Исследования в этом направлении,

относящиеся к области «инженерии поверхности», интенсивно развиваются в настоящее время. На базе использования подобных пленок возникли такие направления в технике как тонкопленочная электроника, специальные разделы оптики. Через последовательное нанесение пленок возможна практическая реализация нанокристаллического состояния материалов с целью достижения уникальных функциональных физико-механических свойств изделий (электропроводности, износостойкости, коррозионной стойкости и т. п.). При этом закономерности формирования пленочных структур остаются слабо изученными, что, очевидно, связано с чрезвычайно малыми размерами объекта исследования и невозможностью использования традиционных методов обработки поверхности (полировка, травление и т.д.). Соответственно, необходимы сравнительно простые экспресс-методики исследования структуры «тонких» пленок.

Целью настоящей работы являлась разработка методики исследования структуры и химического состава «тонких» пленок с использованием двух методов: анализатора тлеющего разряда и сканирующей электронной микроскопии с применением микрорентгеноспектрального анализа.

Исследования поверхностного слоя проводили на аппарате *GDA-750* (анализатор тлеющего разряда) [1, 2]. Принцип работы спектрометра основан на измерении интенсивностей излучения возбужденных в плазме тлеющего разряда атомов анализируемых элементов. Доставка атомов в плазму тлеющего разряда обеспечивается путем их выбивания с поверхности образца ионами аргона. При проведении послойного анализа фотоумножители фиксируют изменение интенсивностей спектральных линий атомов, перешедших в плазму из анализируемого образца в процессе ионного травления. Результаты съемки воспроизводятся в виде распределения химических элементов в зависимости от глубины проникновения в образец, которая составляет от 5 нм до 50 мкм, что позволяет исследовать химический состав и толщину практически любого покрытия. Анализ формы кратера, образовавшегося в результате испарения вещества, при помощи оптического микроскопа показал, что ионное травление образцов на спектрометре *GDA-750* позволяет выявлять микроструктуру образцов (рис. 1).

Исследования микроструктуры и локального химического состава проводили на растровом электронном микроскопе *ZEISS CrossBeam Auriga* с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа *Oxford Instruments Inka Energy 350*.

Разработанная методика была применена для исследования подповерхностной области электротехнической стали после рекристаллизационно-обезуглероживающего отжига [2–4], результатом которого является не только рафинирование материала от наиболее вредной примеси, но также создание на его поверхности «тонкой» пленки

(зоны внутреннего окисления – ЗВО), являющейся необходимым компонентом при дальнейшем формировании на поверхности электроизоляционного покрытия [5].

Результаты проведенных GDA-анализом исследований (рис. 2) показали существенно неравномерное распределение элементов по глубине ЗВО. От поверхности до глубины 0,3 мкм наблюдается высокое количество кислорода, которое затем плавно снижается от 3,5 до 0 мас. % на протяжении ~ 6 мкм. На поверхности наблюдается повышенное количество Si, после чего происходит уменьшение его концентрации до ~ 1,5 мас. % (0,3 мкм) и сравнительно резкий подъем до 4,2 мас. % (1,1 мкм) с последующим плавным падением до 3,5 мас. % на протяжении 6 мкм. Подобное распределение свидетельствует о сложном фазовом составе сформировавшейся ЗВО, что позволяет выделить в ней несколько слоев.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, б–д) с определением локального химического состава различных выделений с использованием МРСА позволяет выделить в ЗВО следующие слои (нумерация слоев от поверхности):

1) основную долю поверхности занимают сравнительно крупные выделения оксида Fe_2SiO_4 (фаялит) ~ 0,2 мкм (рис. 2, б);

2) слой максимально обедненного по кремнию твердого раствора с минимальным количеством выделений (рис. 2, в);

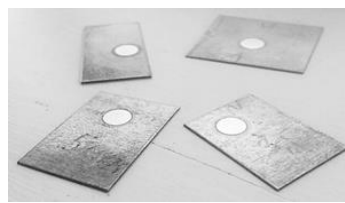
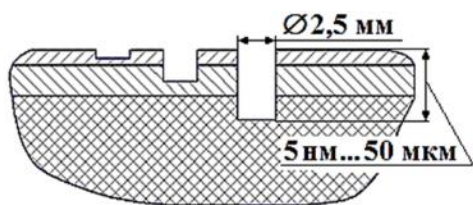
3) твердый раствор кремния в феррите с большим количеством выделений оксида SiO_2 (рис. 2, г);

4) матричный твердый раствор Fe-3%Si (рис. 2, д).

Результаты работы хорошо согласуются с данными [3–6].

Интересным результатом разработанного комплексного метода исследования является фиксация определенного контраста изображения, проявляющегося у твердых растворов в следствие неравномерного испарения материала с различной дефектностью кристаллического строения (рис. 2, г, д). Соответствующий контрасту рельеф позволяет анализировать пространственную форму зерен, приблизительно оценивать их ориентировку и рассчитывать расстояние между кристаллическими плоскостями, в которых располагаются источники дислокаций.

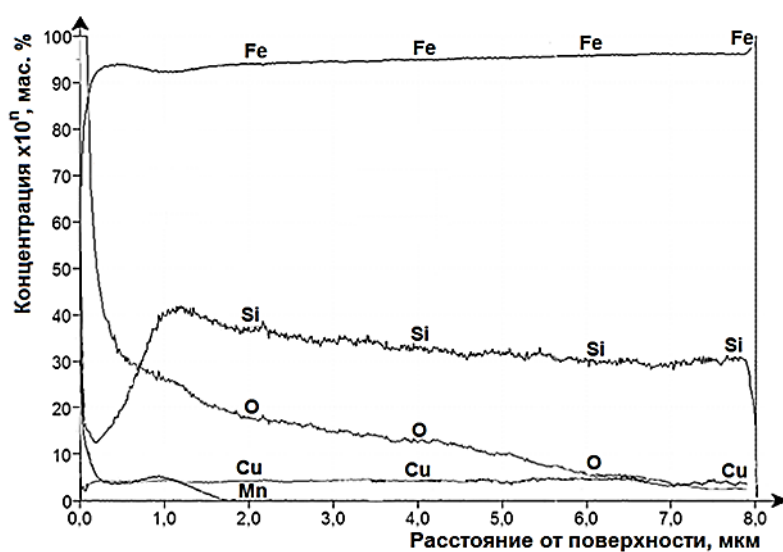
Практически важным результатом исследования является установление того, что фазой, блокирующей процессы обезуглероживания и окисления поверхности при обработке электротехнической анизотропной стали (технический сплав Fe–3 % Si), является фаялит, который в этом случае формируется практически сплошным слоем.



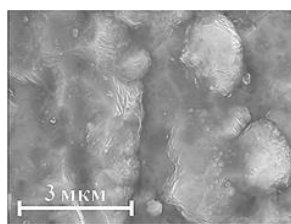
a

б

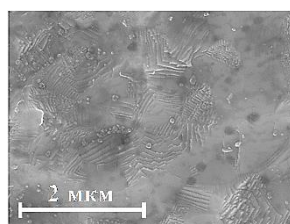
Рис. 1. Получение металлографических поверхностей с использованием анализатора тлеющего разряда для электронно-микроскопического исследования в окисленном в результате обезуглероживающего отжига Fe – 3 % Si; *a* – схема; *б* – образцы после обработки на GDA-750



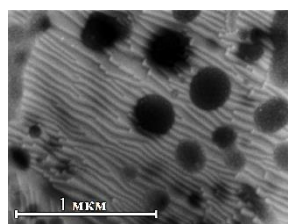
a



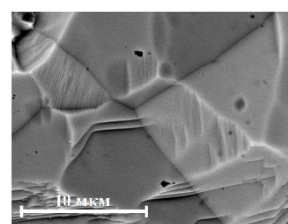
б



в



г



д

Рис. 2. Химический состав и микроструктура поверхности Fe–3 % Si после обезуглероживающего отжига; *a* – распределение элементов по толщине окисленного слоя, показатель степени n в надписи по оси ординат: для Fe – $n = 0$; для Si, N, O, Cu, Mn – $n = 10$; *б* – микроструктура при разных увеличениях на расстоянии от поверхности ~ 0,2 мкм; *в* – ~ 0,4 мкм; *г* – ~ 1,5 мкм; *д* – ~ 6,0 мкм

ЛИТЕРАТУРА

1. Сенина Е. А. Крючкова Г. К., Сергеева И. В. Использование спектрометра тлеющего разряда SPECTRUMA GDA 750 HP фирмы SPECTRO для послойного анализа покрытий и дефектов на

- поверхности проката // Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2007. Т. 73 № 2. С. 18 – 20.
2. Исследование окисленного слоя анизотропной электротехнической стали методами послойного спектрального и фракционного газового анализа Г. С. Спрыгин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С. 15 – 22.
 3. Обезуглероживающий отжиг технического сплава Fe – 3 % Si / М. Л. Лобанов [и др.] // МиТОМ. 2005. № 10. С. 40 – 45.
 4. Characterization of chemical information and morphology for in-depth oxide layers in decarburized electrical steel with glow discharge sputtering / S. Jung [et. al.] // Surface Interface Analysis. 2013. V. 45. № 7. P. 1119 – 1128.
 5. Лобанов М. Л., Юровских А. С. Химико-термическая обработка электротехнической анизотропной стали // МиТОМ. 2016. Т. 737. № 11. С. 33 – 36.
 6. Лобанов М. Л. Особенности азотирования технического сплава Fe – 3 % Si // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 2. С. 88–94.